

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-149401

(43)Date of publication of application : 21.05.2003

(51)Int.Cl. G02B 1/02
B01J 19/00
G02B 5/18
G02B 6/12

(21)Application number : 2001-400534 (71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.2001 (72)Inventor : HINO TAKESHI

(30)Priority

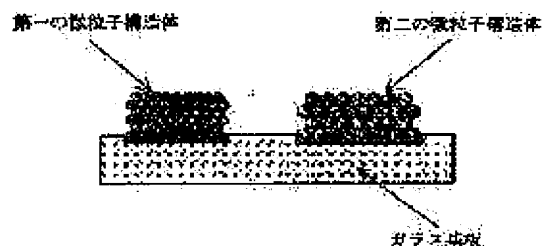
Priority number : 2001262441 Priority date : 30.08.2001 Priority country : JP

(54) PARTICULATE STRUCTURE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide particulate structures having respectively different periodical structures and formed on the same substrate and a method for manufacturing these particulate structures.

SOLUTION: First and second particulate structures are formed on the same substrate, the 1st particulate structure has uniform particulate size and periodical structure of particulate arrangement positions and the 2nd particulate structure has uniform particulate size and periodical structure different from that of the 1st particulate structure. The 1st and 2nd particulate structures are respectively patterned as optional shapes. The particulate structure manufacturing method includes a process for applying and developing a dispersion solution of particulate having the uniform particulate size to the surface of the substrate having a recessed pattern on its surface and drying the developed solution to form a particulate film and a process for peeling the particulate film by using an adsorbing tool having a function capable of adsorbing fine particles and laminating respective particulate films to form the particulate structure.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-149401
(P2003-149401A)

(43)公開日 平成15年5月21日(2003.5.21)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 2 B 1/02		G 0 2 B 1/02	2 H 0 4 7
B 0 1 J 19/00		B 0 1 J 19/00	K 2 H 0 4 9
G 0 2 B 5/18		G 0 2 B 5/18	4 G 0 7 5
6/12		6/12	Z

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 15 頁)

(21)出願番号	特願2001-400534(P2001-400534)	(71)出願人	000006747 株式会社リコー
(22)出願日	平成13年12月28日(2001.12.28)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(31)優先権主張番号	特願2001-262441(P2001-262441)	(72)発明者	日野 威
(32)優先日	平成13年8月30日(2001.8.30)		東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
(33)優先権主張国	日本(J P)		会社リコー内
		(74)代理人	100094466 弁理士 友松 英爾
		Fターム(参考)	2H047 KA03 LA05 LA09 QA01 QA04 2H049 AA01 AA31 AA37 AA44 AA62 4G075 AA24 AA27 BB02 BB08 BB10 CA02 CA13 DA02 EA02 EB01 EE13 FA05 FB06

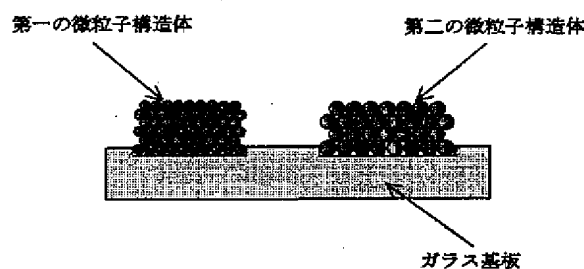
(54)【発明の名称】 微粒子構造体とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 同一基板上に異なる周期構造を持つ微粒子構造体及びその製造方法提供。

【解決手段】 1) 第一の微粒子構造体と第二の微粒子構造体とが同一基板上に形成され、該第一の微粒子構造体は、微粒子の粒子径が均一であり、且つ微粒子の配置位置が周期構造を有しており、該第二の微粒子構造体は、微粒子の粒子径が均一であり、且つ微粒子の配置位置が第一の微粒子構造体とは異なる周期構造を有しており、更に、第一の微粒子構造体と第二の微粒子構造体は、それぞれ任意の形状にパターンニングされていることを特徴とする微粒子構造体。

2) 粒子径の均一な微粒子の分散液を、表面に凹形状パターンを有する基板上に塗布・展開し乾燥させて微粒子膜を形成する工程と、該微粒子膜を微細物品を吸着し得る機能を有する吸着器具を用いて基板から剥がし、前記微粒子膜同士を積み重ねて微粒子構造体を形成する工程とを含む微粒子構造体の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒子径の均一な微粒子からなり、互いに異なる周期構造を有すると共に任意の形状にパターンニングされている、第一の微粒子構造体と第二の微粒子構造体とが同一基板上に形成されていることを特徴とする微粒子構造体。

【請求項2】 第一及び第二の微粒子構造体が、球形の微粒子で構成されていることを特徴とする請求項1記載の微粒子構造体。

【請求項3】 第一及び第二の微粒子構造体が、同一組成の微粒子で構成されていることを特徴とする請求項1又は2記載の微粒子構造体。

【請求項4】 第一及び第二の微粒子構造体が、互いに異なる組成の微粒子で構成されていることを特徴とする請求項1又は2記載の微粒子構造体。

【請求項5】 第一及び第二の微粒子構造体が、互いに異なる粒径の微粒子で構成されていることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の微粒子構造体。

【請求項6】 第一及び／又は第二の微粒子構造体を構成する微粒子間が、該微粒子とは異なる材料からなる物質により充填されていることを特徴とする請求項1～5の何れかに記載の微粒子構造体。

【請求項7】 第一及び第二の微粒子構造体を構成する微粒子並びに基板の材料が、何れも金属酸化物であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の微粒子構造体。

【請求項8】 請求項1～7の何れかに記載の微粒子構造体を用い、第一及び第二の微粒子構造体の形状パターンニングにより光回路が構築されていることを特徴とする光集積回路。

【請求項9】 粒子径の均一な微粒子を分散媒に分散させた微粒子分散液を、表面に凹形状パターンを有する基板上に塗布・展開し乾燥させることによって、前記凹形状パターン上に微粒子膜を形成する微粒子膜形成工程と、該微粒子膜を、微細物品を吸着し得る機能を有する吸着器具を用いて基板から剥がした後、複数の微粒子膜を積み重ねることにより微粒子構造体を形成する微粒子構造体形成工程とを含むことを特徴とする微粒子構造体の製造方法。

【請求項10】 前記基板上に形成される凹形状パターンが、第1の凹形状パターンと該第1の凹形状パターンの内面底部に形成される第2の凹形状パターンとからなり、前記微粒子膜形成工程は、第1の微粒子の分散液を前記基板に塗布・展開し乾燥させることによって、前記第2の凹形状パターンに前記第1の微粒子を配置する第1微粒子配置工程と、前記第1の微粒子よりも粒子径が小さい第2の微粒子の分散液を、前記第1の微粒子の分散液が塗布・展開されている基板上に塗布・展開し乾燥させることによって、前記第1の微粒子と第2の微粒子で構成される混合微粒子膜を形成する混合微粒子膜形成

工程と、を含むことを特徴とする請求項9記載の微粒子構造体の製造方法。

【請求項11】 前記第2の凹形状パターンは、一定の周期で形成された凹形状部の集合からなることを特徴とする請求項10記載の微粒子構造体の製造方法。

【請求項12】 前記凹形状パターンが形成された基板上に、溶解除去可能なコーティング層をコーティングするコーティング工程と、前記微粒子構造体形成工程において、前記微粒子膜を基板から剥がす前処理として、溶剤により前記コーティング層を溶解除去するコーティング層除去工程とを含むことを特徴とする請求項9～11の何れかに記載の微粒子構造体の製造方法。

【請求項13】 前記凹形状パターン上に形成された微粒子膜に対して電気パルスを印加する微粒子膜電気パルス印加工程を含むことを特徴とする請求項9～12の何れかに記載の微粒子構造体の製造方法。

【請求項14】 前記微粒子構造体形成工程において積み重ねられた微粒子膜に対して電気パルスを印加する積層微粒子膜電気パルス印加工程を含むことを特徴とする請求項9～13の何れかに記載の微粒子構造体の製造方法。

【請求項15】 前記凹形状パターン上に形成された微粒子膜、前記微粒子構造体形成工程において積み重ねられた微粒子膜の少なくとも一方を水素還元雰囲気中に曝す水素還元工程を含むことを特徴とする請求項9～14の何れかに記載の微粒子構造体の製造方法。

【請求項16】 前記微粒子が金属酸化物の微粒子である請求項9～15の何れかに記載の微粒子構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、基板上に微粒子を二次元的かつ規則的に配置させた微粒子構造体（微粒子配列膜）、及び基板上に微粒子を三次元的に配置させた（三次元）微粒子構造体並びにその製造方法に関するものである。また、本発明の微粒子構造体は、微粒子が周期的に配列された構造による効果を利用した全ての分野に応用可能であり、例えば、微粒子が周期的に配列された構造を採ることによる特有の光学特性を利用し、該構造体を所望の形状に加工することによって得られる光学部品、光集積回路などに利用できる。ここで述べる微粒子が周期的に配列された構造とは、いわゆるフォトニクス結晶なども含む。

【0002】

【従来の技術】現在、微粒子を規則的に配置して製造される構造体（微粒子配列構造体）が、様々な分野で利用されている。例えば、光情報記録媒体の分野では、微粒子配列構造体を、情報記録材として用いている。また、光集積回路の分野では、光学的な微粒子を用いて二次元的な回路パターンを形成している。また、電子集積回路

においては、小規模電子回路が微粒子の表面及び内部に形成された微粒子を配列させることにより、より大規模で高度な機能を発揮させている。更に微粒子触媒を2次元的に配列させることにより形成される微細触媒反応器も知られている。

【0003】微粒子配列構造体に関する従来技術としては、次のようなものが挙げられる。特許第2783487号：これは、ミリメートルサイズの円形セルの内部に粒子径200nm以下のナノメートル粒子の溶液を滴たして、空気又は酸素等の制御雰囲気下で溶媒を蒸発させることにより、ナノメートル粒子を固体表面上に二次元的に結晶化する方法に関する特許である。特許第2828374号：これは、微粒子の液状分散媒体を表面平坦基板上に供給して液体薄膜を形成し、液状分散媒体の液厚を蒸発等により制御することにより、微粒子を2次元で凝集させる方法に関する特許である。

【0004】特許第2828375号：これは、微粒子の液状分散媒体を基板上で溜めるためのセル構造体2より液面のメニスカス形状を実現し、このセル構造体を密閉性容器体フッドで覆い、液の蒸発量を制御することにより微粒子分散液体の液膜厚を制御し、微粒子の2次元凝集を形成する、微粒子の2次元凝集形成装置に関する特許である。特許第2828384号：これは、担持用基板上に液体膜2を配設した後に、この液体膜2上に粒子分散液1を液体膜2と混合することなく展開し、分散媒と液体膜2とを蒸発させて担持用基板3上に粒子薄膜を形成する方法に関する特許である。

【0005】特許第2828386号：これは、基板を、微粒子の分散懸濁液と接触させ、雰囲気、基板及び懸濁液の3相接触線にあるメニスカス先端部を掃引展開して移動させ、微粒子の集積により微粒子膜を製造するに当たり、メニスカス先端部の移動速度(Vc)、微粒子の体積分率、及び液体蒸発速度(je)をパラメータとして微粒子薄膜の微粒子密度及び微粒子層数を制御する方法に関する特許である。特許第2834416号：これは、微粒子の体積分率が、液媒体の蒸発速度、液媒体の粘性率等に依存する係数、平均粒子速度を平均液分子速度で割った数、既に生成されている微粒子膜とぬれ膜の表面から蒸発する単位時間あたりの分子数、液媒体の有効体積、ぬれ膜の膜厚、混合流体の粘性率、接触線の実効密度により算出する値よりも大きくする方法、及び、基板の引き上げ速度を帰還制御する方法に関する特許である。

【0006】特許第2885587号：これは、微粒子を含有している液体、又は、反応により微粒子を形成する液体を高密度液体表面に一旦展開し、微粒子の原料となる液体の展開厚みを制御して微粒子を2次元凝集させ、凝集形成された2次元粒子薄膜を固体基板表面に接触させて転写固定することにより微粒子膜を形成する方法に関する特許である。特許第2912562号：これ

は、サブミクロンの微粒子の単粒子膜或多粒子膜上にエネルギー線を直接作用させることにより、所定パターンに従い局所的に粒子の溶解度、融解度を変化させ、パターン化した単粒子膜或多粒子膜を得る方法に関する特許である。

【0007】特許第2915812号：これは、固体2次基板の表面をエネルギー線照射により活性化又は疎水化処理することにより、疎水面を生成したりする微粒子膜の形成方法、固体2次基板の表面に特異的結合リガンド膜を配設するか、又はチオール基を吸着させることにより変性蛋白質を生成させて微粒子膜を転写付着させる微粒子膜の形成方法、若しくは、超微粒子にエネルギー線を照射し活性ラジカルを生成させて転写付着させる微粒子膜の形成方法に関する特許である。特開平8-229474号公報：この公報には、移流集積による粒径がナノメートルオーダーの微粒子の単粒子膜或多粒子膜の形成において、高分子からなるLB膜又は界面膜をバインダー層として用い、粒子薄膜の形成を制御すると共に転写基板に固定することにより粒子膜を形成する方法の発明が記載されている。

【0008】特開平9-92617号公報：この公報には、イオン強度の制御によって電解質液膜中の荷電粒子に対するポテンシャルエネルギーを2次極小化してナノスケールの2次薄膜を形成し、これにナノスケール微粒子を閉じ込めて集積する方法の発明が記載されている。特開平6-123886号公報：この公報には、レーザー光のトラップ力を利用して、面内に微粒子を選択的に配列させた後、この微粒子の面内パターン配列を凍結や紫外線硬化樹脂などで固定する微粒子の配列制御方法の発明が記載されている。

【0009】特開平6-212409号公報：この公報には、微粒子を成長させるべき位置に電子ビームを照射し、その部位を帯電させることにより、周囲から微粒子を引き付けるという、微粒子を原料とする構造体の製造方法の発明が記載されている。原料とする微粒子には、カーボン粒子を想定している。特開平9-82939号公報：この公報には、基板の凹部に微粒子が配置された微細構造素子と、その製造方法の発明が記載されている。微粒子を堆積させる方法としては、熱、光、超音波、粒子線、微小プローブなどにより基板表面の狙った位置にエネルギーを与えることにより、表面励起し、選択的に微粒子を堆積させるという方法について述べている。この発明の解決しようとしている課題は、従来の微細加工技術よりもより微細な領域において、特性の揃った素子を形成しようとするものであって、粒子の周期構造によって発現する機能の組み合わせについては、記載も示唆もされていない。

【0010】特開平10-102243号公報：この公報には、超微粒子が配置された超微細構造体の発明が記載されている。超微粒子は、高エネルギーのビームをタ

ーゲットに照射することによって形成する。製法からも分るように、この発明では、微粒子が周期構造を採ることによる効果については記載も示唆もされていない。特開平10-173181号公報：この公報には、微粒子を用いた三次元量子ドットアレイによる電子素子の発明が記載されている。電子素子としては、具体的にはメモリ素子を想定している。この発明では、三次元量子ドットアレイということで、微粒子の周期構造による特性を活用していると言えるが、周期構造の異なるものを同時に活用するという視点については記載も示唆もされていない。

【0011】特開平10-189601号公報：この公報には、微粒子をマスクとして用いた微細構造の製造方法の発明が記載されている。この発明ではマスクとなる微粒子を配列させる際に六方最密構造となる特徴を利用しているが、微粒子が周期的であることによる特性を積極的に利用しているものではない。特許第2859477号：この特許は、超微粒子を規則的に配列させる方法に関するもので、光反応性ビオチンを混合した重炭酸バッファ中に石英基板を浸漬し、この後、基板にホトマスクを通して光を選択的に照射して、基板の光照射部分にビオチンの結合領域を形成させておき、同時に、超微粒子をアビジンに結合させたコロイドアビジンを調製しておき、このコロイドアビジン含むリン酸バッファ中に基板を浸漬させることにより、ビオチンにアビジンを介して超微粒子を結合させ、超微粒子配列させるというものである。この発明も、微粒子が周期的であることによる特性を積極的に利用しているものではない。

【0012】特開平2000-167387号公報：この公報には、粒子微小物を1個ずつ基板上に精密配置する方法の発明が記載されており、絶縁性等の基板上に、集束イオンビーム等によって帯電スポットを形成し、その位置に微小物を誘引・付着させるというものである。この発明も、微粒子が周期的であることによる特性を積極的に利用しているものではない。特許第2653424号：この特許は、マイクロプローブにより金属微小物を操作、接合、加工して、微小部品・微小構造物を作製する方法に関するものである。

【0013】特許第2967198号：この特許は、微小物の3次元精密配列法に関するものであり、微小物の配列は対向させた電極で行い、片方の電極の表面に突起を作り、この部分で電界が集中する構成としておき、対抗させた電極間を、溶媒中に粒子状又は繊維状の微小物が分散している溶液で満たして、電界をかけることにより、突起部に微小物からなる鎖状体を成長させるというものである。この発明も、微粒子が周期的であることによる特性を積極的に利用しているものではない。特許第3069579号：この特許は、微小物をハンドリングするための双極子電極プローブに関するものである。

【0014】特開平6-279199号公報：この公報

には、ミリメートルサイズの円形セルの内部に粒子径200nm以下のナノメートル粒子の溶液を満たし、空気又は酸素等の制御雰囲気下において溶媒を蒸発させることにより、ナノメートル粒子を固体表面上に二次元的に結晶化する発明が記載されている。特開平6-277501号公報：この公報には、微粒子の液状分散媒体を表面平坦基板上に供給して液体薄膜を形成し、液状分散媒体の液厚を蒸発等により制御して、微粒子を2次元で凝集させる発明が記載されている。

10 【0015】特開平6-210158号公報：この公報には、微粒子の液状分散媒体を基板上で溜めるためのセル構造体により液面のメニスカス形状を実現し、セル構造体を密閉性容器体フードで覆い、液の蒸発量を制御することにより、微粒子分散液体の液膜厚を制御し、微粒子の2次元凝集を形成する発明が記載されている。特開平6-339625号公報：この公報には、担持用基板上に液体膜を配設した後、該液体膜上に粒子分散液を液体膜と混合することなく展開し、次いで、分散媒と液体膜とを蒸発させ、担持用基板上に粒子薄膜を形成する発明が記載されている。

20 【0016】特開平7-116502号公報：この公報には、基板を、微粒子の分散懸濁液と接触させ、雰囲気、基板及び懸濁液の三相接触線にあるメニスカス先端部を掃引展開して移動させ、微粒子の集積により微粒子膜を製造する発明が記載されている。そして、この際、メニスカス先端部の移動速度(V_c)、微粒子の体積分率及び液体蒸発速度(j_e)をパラメーターとして微粒子薄膜の微粒子密度及び微粒子層数を制御している。特開平8-155378号公報：この公報には、微粒子の体積分率 ϕ を、液媒体の蒸発速度、液媒体の粘性率等に依存する係数、平均粒子速度を平均液分子速度で割った数、既に生成されている微粒子膜と濡れ膜の表面から蒸発する単位時間当りの分子数、液媒体の有効体積、濡れ膜の膜厚、混合流体の粘性率、接触線の実効密度により算出される値よりも大きくすることによって、微粒子膜の品質を高める発明が記載されている。また、この公報には、基板の引き上げ速度を帰還制御することによって微粒子膜の品質を高めることも記載されている。

40 【0017】特開平7-185311号公報：この公報には、微粒子を含有している液体、又は反応により微粒子を形成する液体を高密度液体表面に一旦展開し、微粒子の原料となる液体の展開厚みを制御して微粒子を2次元凝集させ、凝集形成された2次元粒子薄膜を固体基板表面に接触させて転写固定することにより微粒子膜を形成する発明が記載されている。特開平8-234450号公報：この公報には、サブミクロンの微粒子の単粒子膜或多粒子膜上にエネルギー線を直接作用させることにより、所定パターンに従い局所的に粒子の溶解度、融解度を変化させ、パターン化した単粒子膜或多粒子膜を形成する発明が記載されている。

【0018】特開平8-155379号公報：この公報には、固体2次基板の表面をエネルギー線照射により活性化又は疎水化処理して疎水面を生成する微粒子膜の形成方法の発明が記載されている。また、固体2次基板の表面に特異的結合リガンド膜を配設するか、又はチオール基を吸着させることによって変性蛋白質を生成させ、微粒子膜を転写付着させる微粒子膜の形成方法、若しくは、超微粒子にエネルギー線を照射して活性ラジカルを生成させて転写付着させる微粒子膜の形成方法の発明が記載されている。

【0019】以上述べた従来技術は、球形状で、かつ比重の軽い粒子でなる1粒子層を規則正しく凝集させて一様に並べることは可能である。また、従来難しいと言われていた比重の重い微粒子についても、本発明の発明者が先に発明した基板の凹凸を利用することによって微粒子を所望の領域に配列させることが可能となった。しかしながら、これらの従来技術は、ただ一面に微粒子が配列するか又は所定の領域に微粒子が配置された微粒子膜を形成することはできるものの、微粒子による自在な構造物を構築することはできなかった。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】微粒子又は微細な構造体の周期的な繰返し構造により発現する物性を利用したものは、フォトニック結晶を始めとする光学部品、或いは、それを集積させた光集積回路などがある。こうした周期構造体は大きく分けて次の二つの方法により作製される。

(1) 微細加工技術を利用する方法。

(2) 形態の揃った微粒子を凝集又は配置させて作る方法。

【0021】それぞれの方法の特徴を簡単に説明すると、(1)の微細加工技術を利用する方法は、デバイスプロセスとの融合性が良いという利点はあるものの、基本的に二次元加工であるため、三次元化が難しかったり、周期構造の周期を利用光の半分程度とする必要があるため、短波長光用のものを作製するにはかなり微細な加工技術が必要であるという欠点もある。しかし、上記利点から、現時点での光集積回路などへの応用はこの方法に限られている。一方、(2)の形態の揃った微粒子を凝集又は配置させて作る方法は、微粒子の結晶を作製することができるため、三次元化が容易であり、かつ高度な微細加工技術を必要としないなどの利点があるものの、製造にかなり時間がかかるし、デバイス化する際のバタニングなどの問題点も解決されていないため、光集積回路などに応用した例はない。

【0022】ところで、光記録ドライブをみると、現在、CD系及びDVD系が同一機に搭載されたコンボドライブが市場に出始めているが、ここでも、異なった波長の光を同一機で使用しており、その光学系を一体化できることのメリットは大きい。また、今後、光インター

コネクションや光多重化の技術が進んで行った場合にも、こうした異なった波長を用いる光学部品が同一基板上に乗っている素材やデバイスが利用できるというメリットは大きい。更に、使用する光が一種類の場合でも、同一基板上に導波路と他の光学部品が集積された場合を考えると、微粒子の周期構造体を導波路として用いるか、スーパープリズムやスーパーレンズなどの光学的特性を用いるかによって微粒子構造体に要求される周期は異なってくるため、同一基板上に異なった周期構造を持つ微粒子構造体が必要になる。

【0023】本発明は、上記従来技術の問題点を鑑みてなされたものであって、粒子径が均一な微粒子からなる周期構造を有する微粒子構造体とその製造方法、及び、その応用物品（光集積回路などの光学部品）の提供を目的とする。更には、粒子径が均一な金属酸化物微粒子からなる微粒子配列膜を利用した、周期構造及び自在な形状を有する微粒子構造体の提供を目的とする。

【0024】

【課題を解決するための手段】上記課題は、次の1)～16)の発明（以下、本発明1～16という）によって解決される。

1) 粒子径の均一な微粒子からなり、互いに異なる周期構造を有すると共に任意の形状にバタニングされている、第一の微粒子構造体と第二の微粒子構造体とが同一基板上に形成されていることを特徴とする微粒子構造体。

2) 第一及び第二の微粒子構造体が、球形の微粒子で構成されていることを特徴とする1)記載の微粒子構造体。

3) 第一及び第二の微粒子構造体が、同一組成の微粒子で構成されていることを特徴とする1)又は2)記載の微粒子構造体。

4) 第一及び第二の微粒子構造体が、互いに異なる組成の微粒子で構成されていることを特徴とする1)又は2)記載の微粒子構造体。

5) 第一及び第二の微粒子構造体が、互いに異なる粒径の微粒子で構成されていることを特徴とする1)～4)の何れかに記載の微粒子構造体。

6) 第一及び/又は第二の微粒子構造体を構成する微粒子間が、該微粒子とは異なる材料からなる物質により充填されていることを特徴とする1)～5)の何れかに記載の微粒子構造体。

7) 第一及び第二の微粒子構造体を構成する微粒子並びに基板の材料が、何れも金属酸化物であることを特徴とする請求項1～6の何れかに記載の微粒子構造体。

8) 請求項1～7の何れかに記載の微粒子構造体を用い、第一及び第二の微粒子構造体の形状バタニングにより光回路が構築されていることを特徴とする光集積回路。

9) 粒子径の均一な微粒子を分散媒に分散させた微粒

子分散液を、表面に凹形状パターンを有する基板上に塗布・展開し乾燥させることによって、前記凹形状パターン上に微粒子膜を形成する微粒子膜形成工程と、該微粒子膜を、微細物品を吸着し得る機能を有する吸着器具を用いて基板から剥がした後、複数の微粒子膜を積み重ねることにより微粒子構造体を形成する微粒子構造体形成工程とを含むことを特徴とする微粒子構造体の製造方法。

10) 前記基板上に形成される凹形状パターンが、第1の凹形状パターンと該第1の凹形状パターンの内面底部に形成される第2の凹形状パターンとからなり、前記微粒子膜形成工程は、第1の微粒子の分散液を前記基板に塗布・展開し乾燥させることによって、前記第2の凹形状パターンに前記第1の微粒子を配置する第1微粒子配置工程と、前記第1の微粒子よりも粒子径が小さい第2の微粒子の分散液を、前記第1の微粒子の分散液が塗布・展開されている基板上に塗布・展開し乾燥させることによって、前記第1の微粒子と第2の微粒子で構成される混合微粒子膜を形成する混合微粒子膜形成工程と、を含むことを特徴とする9)記載の微粒子構造体の製造方法。

11) 前記第2の凹形状パターンは、一定の周期で形成された凹形状部の集合からなることを特徴とする10)記載の微粒子構造体の製造方法。

12) 前記凹形状パターンが形成された基板上に、溶解除去可能なコーティング層をコーティングするコーティング工程と、前記微粒子構造体形成工程において、前記微粒子膜を基板から剥がす前処理として、溶剤により前記コーティング層を溶解除去するコーティング層除去工程とを含むことを特徴とする9)～11)の何れかに記載の微粒子構造体の製造方法。

13) 前記凹形状パターン上に形成された微粒子膜に対して電気パルス印加する微粒子膜電気パルス印加工程を含むことを特徴とする9)～12)の何れかに記載の微粒子構造体の製造方法。

14) 前記微粒子構造体形成工程において積み重ねられた微粒子膜に対して電気パルス印加する積層微粒子膜電気パルス印加工程を含むことを特徴とする9)～13)の何れかに記載の微粒子構造体の製造方法。

15) 前記凹形状パターン上に形成された微粒子膜、前記微粒子構造体形成工程において積み重ねられた微粒子膜の少なくとも一方を水素還元雰囲気に曝す水素還元工程を含むことを特徴とする9)～14)の何れかに記載の微粒子構造体の製造方法。

16) 前記微粒子が金属酸化物の微粒子である9)～15)の何れかに記載の微粒子構造体の製造方法。

【0025】以下、上記本発明について詳しく説明する。本発明において、第一及び第二の微粒子構造体を構成する微粒子は、何れもその粒子径が均一でなければならない。ここで、粒子径が均一であるとは、粒子径の分

布が平均値から5%以内、好ましくは2%以内にあることを意味する。別の表現をすれば、標準的な粒子径に対するバラツキが5%以内、好ましくは2%以内であることを意味する。このような微粒子の例としては、近年進展の著しい粒子径分布が良好な金属酸化物の微粒子（金属酸化物単分散粒子）が挙げられる。また、本発明における周期構造とは、多数の微粒子が規則的・周期的に配列している構造を意味している。こうした微粒子の周期構造には、空間群の性質に従い、通常の結晶系と同様に「六方最密充填構造」や「面心立方構造」などの種類がある。本発明における「異なる周期構造」とは、こうした結晶系が異なっているという意味と粒子径が異なっているために結晶の格子長が異なっているという二つの意味を含んでいる。このことは、後述する実施例においても示した。

【0026】本発明の微粒子構造体の製造方法では、先ず、表面に凹形状パターンを有する基板を利用して、二次元のパターン（二次元パターン）を有する微粒子（配列）膜を形成する。この微粒子膜の形成は、粒子径が均一な微粒子を含む分散液を基板上に塗布・展開し乾燥させることによって行う。二次元パターンは、微粒子膜を三次元微粒子構造体の部品として用いるために形成するものである。即ち、微粒子膜をマイクロピンセットで基板から剥して持ち上げ、先に剥がした別の微粒子膜の上まで移動して積み重ねるという作業の繰り返しにより、三次元微粒子構造体を形成する。

【0027】上記三次元微粒子構造体の製造方法は、以下に挙げる利点を有する。

(1) 必要な微細部品を積み重ねていくという方法であるため、マイクロマシンなどで行われているマシニング（削る）よりも材料を節約することができる。

(2) 部品を積み重ねていくという方法を採用することにより、マシニングでは難しい形状でも容易に形成することができる。例えば、基板から上に行く程、せり出しているようなオーバーハングの形状も、部品を積み重ねる方法によれば、容易に形成することができる。

(3) 微粒子同士の凝集力を利用する従来の微粒子膜形成法では、最密重点構造の微粒子構造体しか得られない。しかし、本発明の微粒子構造体の製造方法によれば、微粒子の位置を基板の凹凸により制御できるため、様々な周期構造について、制御することが可能になる。このことは、微粒子構造体を光学分野に用いる場合には大きな利点となる。更に、凹凸により微粒子の位置制御ができるため、異なる周期構造の微粒子膜を部品として作っておけば、異なった周期構造を持つ三次元微粒子構造体を同時に作る事が可能となる。

【0028】次に、図面を参照しつつ、上記微粒子構造体の製造方法に係る好適な実施の形態1～6について説明する。

<実施の形態1>まず、実施の形態1について説明す

る。図1は、実施の形態1の微粒子構造体の製造方法を説明するための図である。実施の形態1では、 TiO_2 微粒子103を分散媒に分散させた分散液102を、表面に凹形状パターン101aを有するガラス基板101上に塗布・展開し乾燥させて、凹形状パターン101a上に TiO_2 微粒子膜105を形成し、次に、 TiO_2 微粒子膜105を、マイクロピンセット104を用いてガラス基板101から剥がし、次いで、 TiO_2 微粒子膜105同士を積み重ねることにより三次元の微粒子構造体106を形成する。

【0029】即ち、まず、ガラス基板101にフォトリソグラフィの技術を用いて凹形状パターン101aを形成する。次いで、パターンニングされたガラス基板101の表面に、粒子径が約800nmの球状の TiO_2 微粒子103の分散液（水分散液である）102を塗布（滴下）・展開する〔図1（a）〕。このとき、金属酸化物微粒子である TiO_2 微粒子103は、比重が大きいために滴下・展開された後、比較的早い段階でガラス基板101の表面に沈降する。ここで、分散液102の液性を適当に調整することにより、ガラス基板101の表面でも、 TiO_2 微粒子103はブラウン運動を継続することができ、その結果、 TiO_2 微粒子103は凹形状パターン101aの凹面に落ち込んでいく〔図1（b）〕。

【0030】図1（b）に示した分散液102及びガラス基板101を乾燥させることにより、凹形状パターン101aの底面に TiO_2 微粒子膜105を形成する。この場合、球形の TiO_2 微粒子を用いていることと、凹形状パターン101aの底が平坦であることから、凹形状パターン101aで得られる TiO_2 微粒子膜105は、分散液が乾燥していく際の微粒子の凝集効果によって最密充填構造をとる〔図1（c）〕。

【0031】次に、以上述べた工程によって形成された TiO_2 微粒子膜105を、マイクロピンセット104で吸着してガラス基板101から剥がす〔図1（d）〕。マイクロピンセット104で吸着した TiO_2 微粒子膜105を、他の凹形状パターン101aで形成された TiO_2 微粒子膜105の上に移動し、積み重ねる〔図1（e）〕。この TiO_2 微粒子膜105を積み重ねる工程を繰り返すことにより、三次元の微粒子構造体106が形成される。なお、マイクロピンセット104とは、原子間力顕微鏡やトンネル顕微鏡などに用いられているマイクロプローブを微小物質のハンドリングに用いたものを指しているが、本発明の主旨ではないので、説明は省略する。なお、実施の形態の説明ではマイクロピンセットを用いたが、本発明の微粒子膜のような微細物品を吸着し得る機能を有する吸着器具であれば、他のものを用いてもよい。

【0032】図2（a）～（c）は、実施の形態1の工程を説明するための別の図である。図示したように、ガ

ラス基板101は、微粒子構造体を構成するための部品を作成する複数種の凹形状パターン101b、101c、101dを備えている。そして、凹形状パターン101b、101c、101dにおいては、各パターン形状に応じた TiO_2 微粒子膜105が形成されている〔図2（a）〕。次に、 TiO_2 微粒子膜105を、それぞれマイクロピンセット104によって吸着し〔図2（b）〕、微粒子構造体の三次元形状に合わせて積み重ねる〔図2（c）〕。

10 【0033】以上述べた実施の形態1によれば、 TiO_2 微粒子膜105を積み重ねていくことによって微粒子構造体を形成するので、通常のマイクロマシンなどで行われているマシニング（削る）よりも材料を節約することができる。また、マシニングでは難しい、例えば、基板から上に行く程、せり出しているようなオーバーハングの形状も、比較的容易に形成することができる。

【0034】＜実施の形態2＞次に、本発明の実施の形態2について説明する。図3は、実施の形態2の微粒子構造体の製造方法を説明するための図である。なお、図示した構成のうち、先に説明した実施の形態1と同じ構成については同じ符号を付して示し、説明を省略する。実施の形態2では、ガラス基板301は、第1凹形状パターン301aと、その内面底部に形成された第2凹形状パターン301bとからなるパターンを有している。この基板301に、 TiO_2 微粒子103を分散媒に分散させた分散液102を塗布・展開し乾燥させることにより、第2凹形状パターン301bに TiO_2 微粒子103を配置する。次に、 TiO_2 微粒子103よりも粒子径が小さい Al_2O_3 微粒子302を分散媒に分散させた分散液303を、分散液102が塗布・展開されている基板301上に塗布・展開し乾燥させることによって TiO_2 微粒子103と Al_2O_3 微粒子302とから構成される微粒子膜304を形成する。

【0035】即ち、まず、ガラス基板301に、フォトリソグラフィの技術を用いて第1凹形状パターン301aを形成し、次いで、フォトリソグラフィの技術により第1凹形状パターン301aの内面底部に、第2凹形状パターン301bを形成する。第1凹形状パターン301aは、最終の三次元微粒子構造体の部品形状として適切なパターン形状とする。また、第2凹形状パターン301bは、一定の周期で形成された凹形状部分の集合から成るパターンであり、 TiO_2 微粒子103が着座する位置を制御するためのものなので、その凹部の径は、 TiO_2 微粒子103の粒子径とほぼ同じにする（実施の形態2では約800nm）。

【0036】また実施の形態2では、 TiO_2 微粒子103が着座する位置を、第2凹形状パターン301bの凹部の形状により制御できる。このため、凹部の形状に繰り返し周期性を持たせることにより、 TiO_2 微粒子103の配置に最密充填以外の周期性を持たせることが

できる。なお、実施の形態2では、同一の第1凹形状パターン301aにおいて、凹部の形状の繰り返し周期は一種類とする。これは、同一の第1凹形状パターン301aにおいて複数の周期を持つ凹形状が存在することにより粒子の配置に乱れが生じることを防ぐためである。

【0037】実施の形態2では、ガラス基板301の表面に、粒子径おおそ800nmの球状の TiO_2 微粒子103の分散液（水分散液である）102を滴下・展開する〔図3（a）〕。このとき、分散液102の液性を適当に調整することによりガラス基板301の表面でも、 TiO_2 微粒子103はブラウン運動を継続することができる。その結果、 TiO_2 微粒子103は、第2凹形状パターン301bの凹部分に落ち込み、凹形状の位置に着座する〔図3（b）〕。次いで、図3（b）に示したガラス基板301及び分散液102を乾燥させることにより、第2凹形状パターン301bの凹形状部分に TiO_2 微粒子103が着座した状態が得られる〔図3（c）〕。この場合、凹形状によって TiO_2 微粒子103が着座する位置を規制するため、 TiO_2 微粒子103同士は最密充填構造を取っておらず、自立した膜にはなっていない（つまり、 TiO_2 微粒子103間には隙間がある）。

【0038】次に、ガラス基板301の表面に、粒子径おおそ10nmの Al_2O_3 微粒子302の分散液303を滴下・展開する〔図3（d）〕。分散液303中の Al_2O_3 微粒子302は、沈降して TiO_2 微粒子103間の隙間を埋める〔図3（e）〕。図3（e）に示した基板301及び分散液303を乾燥させた場合、 TiO_2 微粒子103の間に Al_2O_3 微粒子302が充填されているために微粒子間の凝集効果が得られ、 TiO_2 微粒子103と Al_2O_3 微粒子302とからなる微粒子膜304が得られる〔図3（f）〕。図3（f）に示した状態を、拡大して図4に示す。微粒子膜304は、マイクロピンセット104に吸着され、ガラス基板301から剥がされる〔図3（g）〕。マイクロピンセット104により吸着された微粒子膜304を他の凹形状部分で形成された微粒子膜304の上に移動して積み重ねる〔図3（h）〕。この微粒子膜304を積み重ねる工程を繰り返すことにより、三次元の微粒子構造体305が形成される。

【0039】以上述べた実施の形態2によれば、使用される微粒子のうち、より粒子径の大きい微粒子の位置を第2凹形状パターンによって制御できる。このため、最密重点構造以外に、様々な周期で微粒子が配置された微粒子膜を形成することができる。この点は、微粒子構造体を光学分野に用いる場合には、大きな利点となる。更に、異なる周期構造の微粒子膜を部品として作っておけば、周期構造が異なる三次元微粒子構造体を同時に作ることが可能となる。

【0040】＜実施の形態3＞次に、本発明の実施の形

態3について説明する。図5は、実施の形態3の微粒子構造体の製造方法を説明するための図である。なお、図示した構成のうち、先に説明した実施の形態1、2と同じ構成については同じ符号を付して示し、説明を省略する。実施の形態3では、凹形状パターンの形成後、更にガラス基板に溶解除去可能なコーティング層をコーティングする。また、微粒子膜を基板から剥がす前処理としてコーティング層を溶剤により溶解除去する。従って、前述した実施の形態2の微粒子構造体の製造方法に、コーティング層をコーティングする工程、コーティング層を溶解除去する工程を追加するものとして説明する。

【0041】即ち、先ず、ガラス基板301にフォトリソグラフィの技術を用いて第1凹形状パターン301aを形成し、次に、フォトリソグラフィの技術により第1凹形状パターン301aの内面底部に第2凹形状パターン301bを形成する。次いで、第1凹形状パターン301a、第2凹形状パターン301bの表面にポリスチレン層501をコーティングする。次に、ガラス基板301の表面に、粒子径おおそ800nmの球状の TiO_2 微粒子103の分散液（水分散液である）102を滴下・展開する〔図5（a）〕。このとき、分散液102の液性を適当に調整することにより、ガラス基板301の表面でも、 TiO_2 微粒子103はブラウン運動を継続することができる。その結果、 TiO_2 微粒子103は、第2凹形状パターン301bの凹部分に落ち込み、凹形状の位置に着座する〔図5（b）〕。

【0042】図5（b）に示したガラス基板301及び分散液102を乾燥させることにより、第2凹形状パターン301bの凹形状部分に TiO_2 微粒子103が着座した状態が得られる〔図5（c）〕。この場合、凹形状によって TiO_2 微粒子103が着座する位置を規制するため、 TiO_2 微粒子103同士は最密充填構造を取っておらず、自立した膜にはなっていない（つまり、 TiO_2 微粒子103間には隙間がある）。次に、ガラス基板301の表面に、粒子径おおそ10nmの Al_2O_3 微粒子302の分散液303を滴下・展開する〔図5（d）〕。分散液303中の Al_2O_3 微粒子302は、沈降して TiO_2 微粒子103間の隙間を埋める〔図5（e）〕。図5（e）に示した基板301及び分散液303を乾燥させた場合、 TiO_2 微粒子103の間に Al_2O_3 微粒子302が充填されているために微粒子間の凝集効果が得られ、 TiO_2 微粒子103と Al_2O_3 微粒子302とからなる微粒子膜304が得られる〔図5（f）〕。

【0043】次に、微粒子膜304を基板から剥がし易くするため、トルエンによりガラス基板301表面のポリスチレン層501を除去する〔図5（g）〕。ポリスチレン層501を除去した後、微粒子膜304を、マイクロピンセット104で吸着し、ガラス基板301から剥がす〔図5（h）〕。マイクロピンセット104で吸

着させた微粒子膜304を、他の凹形状部分で形成された微粒子膜304の上に移動して積み重ねる〔図5(i)〕。この微粒子膜304を積み重ねる工程を繰り返すことにより、三次元の微粒子構造体305が形成される。

【0044】以上述べた実施の形態3によれば、基板から微粒子膜を容易に剥がすことができ、基板からの剥離工程において微粒子膜の損傷を防ぐことができ、その結果、微粒子膜の品質を高め、ひいては微粒子構造体の品質を高めることができる。

【0045】＜実施の形態4＞次に、本発明の実施の形態4について説明する。図6は、実施の形態4の微粒子構造体の製造方法を説明するための図である。なお、図示した構成のうち、先に説明した実施の形態1〜3と同じ構成については同じ符号を付して示し、説明を省略する。実施の形態4では、更に、凹形状パターン上に形成された微粒子膜に対して電気パルスを印加する工程を含む。

【0046】即ち、まず、ガラス基板101にフォトリソグラフィーの技術を用いて凹形状パターン101aを形成し、次いで、表面にポリスチレン層501をコーティングする。次に、その上に、粒子径が約800nmの球状の TiO_2 微粒子103の分散液（水分散液である）102を滴下・展開する〔図6(a)〕。 TiO_2 微粒子103は、ガラス基板101の表面に沈降した後、ブラウン運動を継続し凹形状パターン101aの凹部分に落ち込んでいく〔図6(b)〕。図6(b)に示した状態のガラス基板101、分散液102を乾燥させることにより、凹形状パターン101aの凹部分に TiO_2 微粒子膜105が形成される〔図6(c)〕。

【0047】次に、マイクロピンセット104のプローブを利用し、 TiO_2 微粒子膜105に電気パルスを印加する〔図6(d)〕。電気パルスの印加によって TiO_2 微粒子膜105の微粒子同士の結着力が高められる。また、 TiO_2 微粒子膜105をガラス基板101から剥がし易くするため、トルエンにより基板表面のポリスチレン層501を除去する〔図6(e)〕。次いで、 TiO_2 微粒子膜105をマイクロピンセット104で吸着し、ガラス基板101から剥がす〔図6(f)〕。吸着された TiO_2 微粒子膜105を、凹形状パターン101aの凹部分で形成された TiO_2 微粒子膜105上に移動して積み重ねる〔図6(g)〕。この TiO_2 微粒子膜105を積み重ねる工程を繰り返すことにより、三次元の微粒子構造体106が形成される。

【0048】以上述べた実施の形態4によれば、 TiO_2 微粒子膜105に電気パルスを印加することによって、 TiO_2 微粒子膜105を構成する TiO_2 微粒子103同士の結着力を高め、後工程での作業性を向上させることができる。

【0049】＜実施の形態5＞次に、本発明の実施の形態5について説明する。図7は、実施の形態5の微粒子構造体の製造方法を説明するための図である。なお、図示した構成のうち、先に説明した実施の形態1〜4と同じ構成については同じ符号を付して示し、説明を省略する。実施の形態5では、更に、積み重ねられた微粒子膜に対して電気パルスを印加する工程を含む。

【0050】即ち、まず、ガラス基板101にフォトリソグラフィーの技術を用いて凹形状パターン101aを形成し、次いで、表面にポリスチレン層501をコーティングする。次に、その上に、粒子径が約800nmの球状の TiO_2 微粒子103の分散液（水分散液である）102を滴下・展開する〔図7(a)〕。 TiO_2 微粒子103は、ガラス基板101の表面に沈降した後、ブラウン運動を継続し、凹形状パターン101aの凹部分に落ち込んでいく〔図7(b)〕。図7(b)に示した状態のガラス基板101、分散液102を乾燥させることにより、凹形状パターン101aの凹部分に TiO_2 微粒子膜105が形成される〔図7(c)〕。

【0051】次に、マイクロピンセット104のプローブを利用し、 TiO_2 微粒子膜105に電気パルスを印加する〔図7(d)〕。また、 TiO_2 微粒子膜105をガラス基板101から剥がし易くするため、トルエンにより基板表面のポリスチレン層501を除去する〔図7(e)〕。次いで、 TiO_2 微粒子膜105をマイクロピンセット104で吸着し、ガラス基板101から剥がす〔図7(f)〕。吸着された TiO_2 微粒子膜105を、凹形状パターン101aの凹部分で形成された TiO_2 微粒子膜105上に移動して積み重ねる。この TiO_2 微粒子膜105を積み重ねる工程を繰り返すことにより、三次元の微粒子構造体106が形成される。

【0052】更に、実施の形態5では、 TiO_2 微粒子膜105を積み重ねた後、マイクロピンセット104のプローブを利用して、微粒子構造体106に電気パルスを印加する〔図7(g)〕。電気パルスを印加することにより、微粒子膜間の結着力を強くし、微粒子構造体106を壊れ難くすることができる。

【0053】＜実施の形態6＞次に、本発明の実施の形態6について説明する。図8は、実施の形態6の微粒子構造体の製造方法を説明するための図である。なお、図示した構成のうち、先に説明した実施の形態1〜5と同じ構成については同じ符号を付して示し、説明を省略する。実施の形態6では、更に、凹形状パターン上に形成された微粒子膜と積み重ねられた微粒子膜の少なくとも一方を水素還元雰囲気に曝す水素還元工程を含む。

【0054】即ち、ガラス基板801に形成された凹形状パターン801a上に金属酸化物微粒子として $\alpha-Fe_2O_3$ 微粒子を用いた三次元の微粒子構造体802を形成する〔図8(a)〕。なお、微粒子構造体802の形成方法は、実施の形態1で述べた微粒子構造体106

の形成方法と同様である。次に、微粒子構造体802を、加熱ステージ804を備えたチャンバ803中に入れる。チャンバ803には水素還元雰囲気にするためH₂が排気されながら導入されており、微粒子構造体802は、加熱ステージ804によって400℃に加熱されながら水素還元雰囲気に曝される〔図8(b)〕。この処理により、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子は、水素還元されてFe₃O₄微粒子へと転換される。従って、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子からなる微粒子構造体802は、Fe₃O₄微粒子からなる微粒子構造体805になる〔図8(c)〕。

【0055】ところで、Fe₃O₄微粒子は、自発磁化を有しているため、直接配列させたり配置させたりすることは困難であるが、上記のように、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子の状態では三次元微粒子構造体を形成した後、Fe₃O₄微粒子へと転換すれば、簡易にFe₃O₄微粒子の三次元微粒子構造体を得ることができる。また、本発明は、実施の形態6のように、三次元微粒子構造体の状態にある $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子を水素還元する構成に限定されるものではなく、微粒子膜の状態にある $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 微粒子を水素還元してもよい。更に、一般に金属の微粒子は活性が高く凝集し易い性質を持っているので、実施の形態6の三次元微粒子構造体の製造方法は、金属微粒子の構造体を形成する場合にも有効である。

【0056】なお、本発明で用いることができる微粒子は、以上述べた実施の形態1～6で取り上げたTiO₂、Al₂O₃、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ などに限られるものではない。これらの材料と異なる材料の微粒子を用いる場合には、安定な分散液を形成することができ、基板表面で微粒子が動けるように液性の調整をすればよく、これは等電点などの原理に基づいて適宜決定することができる。

【0057】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0058】実施例1

第一及び第二の微粒子として球形のSiO₂微粒子を使用し、第一の微粒子構造体を構成する微粒子の粒径を290nm、第二の微粒子構造体を構成する微粒子の粒径を300nmとした(図9参照)。第一及び第二の微粒子構造体のどちらも、微粒子の凝集現象を利用して、最密充填となるように作製した。作製方法の概要は以下の通りである。即ち、微粒子を水に分散させた微粒子分散液を基板上に展開し、液中で微粒子が規則的に配列するコロイド結晶を形成するまで静置する。次いで、液に塩酸を加え、pHを下げることで微粒子間の凝固を強くした後、液を乾燥させて微粒子構造体を得る。ここで述べた微粒子構造体の作製方法は、微粒子の凝集現象を利用しているため、第一及び第二の微粒子構造体のどち

りも、微粒子構造体の周期構造が使用した微粒子の粒径により決定されている。第一の微粒子構造体のフォトリソニックバンドギャップの中心は650nm程度になり、第二の微粒子構造体のフォトリソニックバンドギャップの中心は700nm程度になるので、このことを利用して、同一のガラス基板上に、第一の微粒子構造体からなる導波構造と、第二の微粒子構造体からなるフォトリソニック結晶によるスーパーコリメータを形成した(図10参照)。図10では、図示し易くするために二次元の場合を示したが、前述のマイクロプロベにより微粒子配列膜を積み上げていく方法により、三次元で光部品を集積させていくこともできる。以上のようにして、導波構造とスーパーコリメータを有する波長650nmの光用の光集積回路を形成できた。

【0059】実施例2

第一の微粒子構造体は、粒径265nmの球形のSiO₂微粒子を使用し、微粒子の間をTiO₂微粒子により充填し、微粒子の周期構造は、格子間隔290nmの面心立方構造とした。この第一の微粒子構造体は、前述した基板への微細加工とマクロピンセットを用いることにより作製した。第二の微粒子構造体は、粒径265nmの球形のTiO₂微粒子を使用し、周期構造は最密充填となるようにした。従って、第二の微粒子構造体の周期構造は、使用した微粒子の粒径により決定される。第一及び第二の微粒子構造体は、同一の酸化膜付きシリコン基板上に形成した(図11参照)。第一の微粒子構造体のフォトリソニックバンドギャップの中心は650nm程度になり、第二の微粒子構造体のフォトリソニックバンドギャップの中心は600nm程度になるので、このことを利用して、同一基板上に、第一の微粒子構造体からなる導波構造と第二の微粒子構造体からなるフォトリソニック結晶によるスーパープリズムを形成した(図12参照)。図12では、図示し易くするために二次元の場合を示したが、三次元で構成することも可能である。以上のようにして、導波構造とスーパープリズムを有する波長650nmの光用の光集積回路を形成できた。

【0060】

【発明の効果】本発明1によれば、同一基板上で、第一の微粒子構造体が発現する現象と第二の微粒子構造体が発現する現象を同時に利用することが可能となり、同一基板上でのデバイスの集積化、多機能化、集積デバイスのコンパクト化を実現できる。本発明2によれば、球形の微粒子を用いることにより、微粒子が分散された原料液の分散性を良好にすることができ、第一又は第二の微粒子構造体を細密充填構造で作る場合に、微粒子の凝集力を利用して微粒子構造体を作ることができる。本発明3によれば、第一及び第二の微粒子構造体を同一組成の微粒子で構成することにより、第一及び第二の微粒子構造体を作製する際に、微粒子を分散した原料液の分散条件を共通化でき、また、微粒子を基板に沈降・固定する

条件も共通化できる。

【0061】本発明4によれば、第一及び第二の微粒子構造体を互いに異なる組成の微粒子で構成することにより、微粒子構造体をフォトニック結晶として利用する際に、バンドギャップ領域では光を透過しないという性質を用いた素子（例えば、導波路や共振器ミラー）とバンドギャップ領域以外の光波長領域での特殊な光学的な性質を利用した素子（例えば、スーパープリズムやスーパーコリメータ、スーパーレンズなど）のそれぞれに適した組成のものを使用することが可能になる。また、同一基板上で、異なった波長の光に対する回路を形成する際にも、異なった波長域のそれぞれに適した組成のものを使用することが可能になる。本発明5によれば、第一及び第二の微粒子構造体を互いに異なる粒径の微粒子で構成することにより、第一及び第二の微粒子構造体を微粒子の凝集現象を利用して最密充填構造で作製する場合に、微粒子の粒径の違いにより、第一の微粒子構造体と第二の微粒子構造体で異なった周期構造を実現することが可能になる。

【0062】本発明6によれば、第一及び／又は第二の微粒子構造体を構成する微粒子間が該微粒子とは異なる組成の物質により充填されており、微粒子構造体中の微粒子の周期構造と微粒子間の物質により発現する現象の多様性を図ることができる。本発明7によれば、基板並びに第一及び第二の微粒子構造体が金属酸化物からなるので、微粒子構造体を製造する際に、微粒子が分散された原料液の分散性の改善や微粒子の凝集、基板への固定に、原料分散液のpHを利用することが可能になる。本発明8によれば、第一及び第二の微粒子構造体により、異なった周期構造を有する回折格子素子及びフォトニック結晶を同一基板上に形成することができ、しかも、微粒子構造体がパターンニングされて集積されていることから、従来の光集積回路よりも高度な処理・演算が可能になり、同一基板上に複数の波長域に対する回路を構築できる。

【0063】本発明9によれば、粒子径の均一な微粒子を用いるため、粒子配列に規則性を持たせた良質な微粒子膜を得ることができ、ひいては微粒子膜によって構成される微粒子構造体の応用分野を光学などの分野に広げることができる。また、微細部品となる微粒子膜を積み重ねることにより、三次元微粒子構造体を製造するための材料を節約し、マシニングで形成することが難しい形状の三次元微粒子構造体を比較的容易に製造できる。また、微粒子配列膜を部品として使用することにより、自在な構造を持つ微粒子構造体を製造できる。

【0064】本発明10によれば、微粒子が着座する位置を第2の凹形状パターンにより制御して、第2の凹形状パターンに繰り返して周期性を持たせることにより、最密充填以外の周期性を持つ微粒子膜を微粒子構造体の部品として使用することができる。そのため、より多様な

微粒子構造体を製造できる。本発明11によれば、第1凹形状パターン内に形成されている第2凹形状パターンが、一定の周期で形成された凹形状部の集合から成るため、粒子膜の周期性の品質を良好にし、ひいては、微粒子膜によって構成される微粒子構造体の品質を高めることができる。

【0065】本発明12によれば、基板の表面にコーティング層を成膜すると共に微粒子膜を剥離する前にコーティング層を溶解除去することにより、マイクロピンセット（プローブ）により微粒子膜を基板から剥がす工程を容易にすることができる。従って、微粒子膜を基板から剥離する際の微粒子膜の損傷を防止し、ひいては微粒子膜によって構成される微粒子構造体の品質を高めることができる。本発明13によれば、微粒子膜に電気パルスを加えることにより、微粒子膜中の微粒子同士の結着力を強くできるため、後に行われる微粒子膜のマイクロピンセット（プローブ）によるハンドリングが容易になり、微粒子膜の損傷を防止できる。このため、微粒子膜によって構成される微粒子構造体の品質を高めることができる。

【0066】本発明14によれば、積み重ねられた微粒子膜に電気パルスを加えることにより、粒子膜間の結着力を強くすることができる。従って、微粒子膜によって構成される微粒子構造体を強固にし、微粒子構造体の品質を高めることができる。本発明15によれば、微粒子膜、又は微粒子膜によって構成された微粒子構造体を水素還元雰囲気に曝すことにより、例えば磁性粒子や金属粒子といった活性が高く凝集し易い材料からなる微粒子を使った場合にも比較的簡易に微粒子構造体を製造することができる。本発明16によれば、金属酸化物の特性を生かした微粒子構造体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施の形態1の微粒子構造体の製造方法を説明するための図である。

(a) ガラス基板101にフォトリソグラフィの技術を用いて凹形状パターン101aを形成し、次いで、その表面に、球状の TiO_2 微粒子103の分散液102を塗布（滴下）・展開する工程を示す。

(b) TiO_2 微粒子103が凹形状パターン101aの凹面に落ち込んだ状態を示す。

(c) 図1(b)に示した分散液102及びガラス基板101を乾燥させることにより、凹形状パターン101aの底面に TiO_2 微粒子膜105を形成する工程を示す。

(d) TiO_2 微粒子膜105を、マイクロピンセット104で吸着してガラス基板101から剥がす工程を示す。

(e) マイクロピンセット104で吸着した TiO_2 微粒子膜105を、他の凹形状パターン101aで形成された TiO_2 微粒子膜105の上に移動し、積み重ね

る工程を示す。

【図2】図1に示した微粒子構造体の製造方法を説明するための別の図である。

(a) ガラス基板101が、微粒子構造体を構成するための部品を作成する複数種の凹形状パターン101b、101c、101dを備えており、該凹形状パターンにおいては、各パターン形状に応じた TiO_2 微粒子膜105が形成されている状態を示す。

(b) TiO_2 微粒子膜105を、それぞれマイクロピンセット104によって吸着する工程を示す。

(c) 微粒子構造体の三次元形状に合わせて積み重ねる工程を示す。

【図3】実施の形態2の微粒子構造体の製造方法を説明するための図である。

(a) ガラス基板301の表面に、球状の TiO_2 微粒子103の分散液102を滴下・展開する工程を示す。

(b) TiO_2 微粒子103が、第2凹形状パターン301bの凹部分に落ち込み、凹形状の位置に着座する工程を示す。

(c) (b)に示したガラス基板301及び分散液102を乾燥させることにより、第2凹形状パターン301bの凹形状部分に TiO_2 微粒子103が着座した状態を示す。

(d) ガラス基板301の表面に、 Al_2O_3 微粒子302の分散液303を滴下・展開する工程を示す。

(e) 分散液303中の Al_2O_3 微粒子302が、沈降して TiO_2 微粒子103間の隙間を埋める工程を示す。

(f) (e)に示した基板301及び分散液303を乾燥させ、 TiO_2 微粒子103と Al_2O_3 微粒子302とからなる微粒子膜304を得る工程を示す。

(g) 微粒子膜304をマイクロピンセット104に吸着させ、ガラス基板301から剥がす工程を示す。

(h) マイクロピンセット104により吸着された微粒子膜304を、他の凹形状部分で形成された微粒子膜304の上に移動して積み重ねる工程を示す。

【図4】図3(f)を拡大して示す図である。

【図5】実施の形態3の微粒子構造体の製造方法を説明するための図である。

(a) ガラス基板301にフォトリソグラフィーの技術を用いて第1凹形状パターン301aと第2凹形状パターン301bを形成した後、その表面にポリスチレン層501をコーティングし、次いで、その表面に、球状の TiO_2 微粒子103の分散液102を滴下・展開する工程を示す。

(b) TiO_2 微粒子103が、第2凹形状パターン301bの凹部分に落ち込み、凹形状の位置に着座する工程を示す。

(c) (b)に示したガラス基板301及び分散液1

02を乾燥させることにより、第2凹形状パターン301bの凹形状部分に TiO_2 微粒子103が着座した状態を示す。

(d) ガラス基板301の表面に、 Al_2O_3 微粒子302の分散液303を滴下・展開する工程を示す。

(e) 分散液303中の Al_2O_3 微粒子302が、沈降して TiO_2 微粒子103間の隙間を埋める工程を示す。

(f) (e)に示した基板301及び分散液303を乾燥させ、 TiO_2 微粒子103と Al_2O_3 微粒子302とからなる微粒子膜304を得る工程を示す。

(g) ガラス基板301表面のポリスチレン層501を除去する工程を示す。

(h) 微粒子膜304を、マイクロピンセット104で吸着し、ガラス基板301から剥がす工程を示す。

(i) マイクロピンセット104で吸着させた微粒子膜304を、他の凹形状部分で形成された微粒子膜304の上に移動して積み重ねる工程を示す。

【図6】実施の形態4の微粒子構造体の製造方法を説明するための図である。

(a) ガラス基板101にフォトリソグラフィーの技術を用いて凹形状パターン101aを形成した後、表面にポリスチレン層501をコーティングし、次いで、その上に、球状の TiO_2 微粒子103の分散液102を滴下・展開する工程を示す。

(b) TiO_2 微粒子103が、ガラス基板101の表面に沈降した後、凹形状パターン101aの凹部分に落ち込んでいく工程を示す。

(c) (b)に示した状態のガラス基板101、分散液102を乾燥させ、凹形状パターン101aの凹部分に TiO_2 微粒子膜105を形成する工程を示す。

(d) マイクロピンセット104のブロープを利用し、 TiO_2 微粒子膜105に電気パルスを印加する工程を示す。

(e) 基板表面のポリスチレン層501を除去する工程を示す。

(f) TiO_2 微粒子膜105をマイクロピンセット104で吸着し、ガラス基板101から剥がす工程を示す。

(g) 吸着された TiO_2 微粒子膜105を、凹形状パターン101aの凹部分で形成された TiO_2 微粒子膜105上に移動して積み重ねる工程を示す。

【図7】実施の形態5の微粒子構造体の製造方法を説明するための図である。

(a) ガラス基板101にフォトリソグラフィーの技術を用いて凹形状パターン101aを形成した後、表面にポリスチレン層501をコーティングし、次いで、その上に、球状の TiO_2 微粒子103の分散液102を滴下・展開する工程を示す。

(b) TiO_2 微粒子103が、ガラス基板101の

10

20

30

40

50

表面に沈降した後、凹形状パターン101aの凹部分に落ち込んでいく工程を示す。

(c) (b)に示した状態のガラス基板101、分散液102を乾燥させ、凹形状パターン101aの凹部分に TiO_2 微粒子膜105を形成する工程を示す。

(d) マイクロピンセット104のプローブを利用して、 TiO_2 微粒子膜105に電気パルスを印加する工程を示す。

(e) 基板表面のポリスチレン層501を除去する工程を示す。

(f) TiO_2 微粒子膜105をマイクロピンセット104で吸着し、ガラス基板101から剥がす工程を示す。

(g) 吸着された TiO_2 微粒子膜105を、凹形状パターン101aの凹部分で形成された TiO_2 微粒子膜105上に移動して積み重ねた後、マイクロピンセット104のプローブを利用して、微粒子構造体106に電気パルスを印加する工程を示す。

【図8】実施の形態6の微粒子構造体の製造方法を説明するための図である。

(a) ガラス基板801に形成された凹形状パターン801a上に $\alpha-Fe_2O_3$ 微粒子を用いた三次元の微粒子構造体802を形成する工程を示す。

(b) 微粒子構造体802を、加熱ステージ804を備えたチャンバ803中に入れ、水素還元雰囲気に曝す工程を示す。

(c) Fe_3O_4 微粒子からなる微粒子構造体805を示す。

【図9】実施例1に係る第一及び第二の微粒子構造体の説明図。

10

20

*30

*【図10】実施例1に係る光集積回路の説明図。

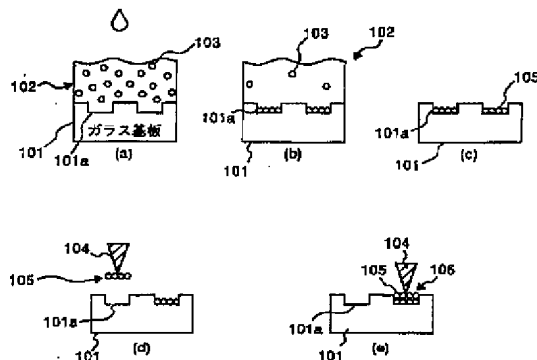
【図11】実施例2に係る第一及び第二の微粒子構造体の説明図。

【図12】実施例2に係る光集積回路の説明図。

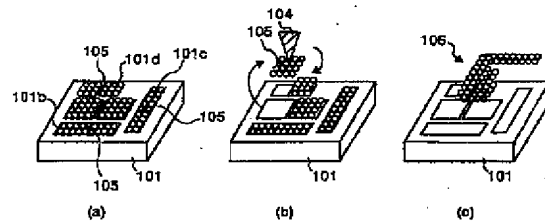
【符号の説明】

- 101 ガラス基板
- 101a 凹形状パターン
- 101b 凹形状パターン
- 101c 凹形状パターン
- 101d 凹形状パターン
- 102 分散液
- 103 TiO_2 微粒子
- 104 マイクロピンセット
- 105 TiO_2 微粒子膜
- 106 微粒子構造体
- 301 ガラス基板
- 301a 第1凹形状パターン
- 301b 第2凹形状パターン
- 302 Al_2O_3 微粒子
- 303 分散液
- 304 微粒子膜($TiO_2 + Al_2O_3$)
- 305 微粒子構造体
- 501 ポリスチレン層
- 801 ガラス基板
- 801a 凹形状パターン
- 802 微粒子構造体
- 803 チャンバ
- 804 加熱ステージ
- 805 微粒子構造体

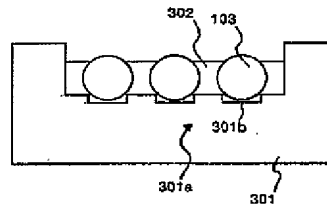
【図1】



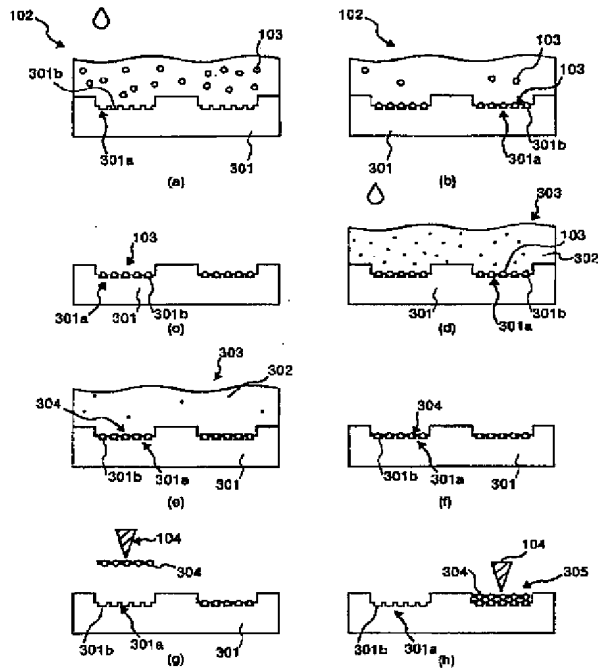
【図2】



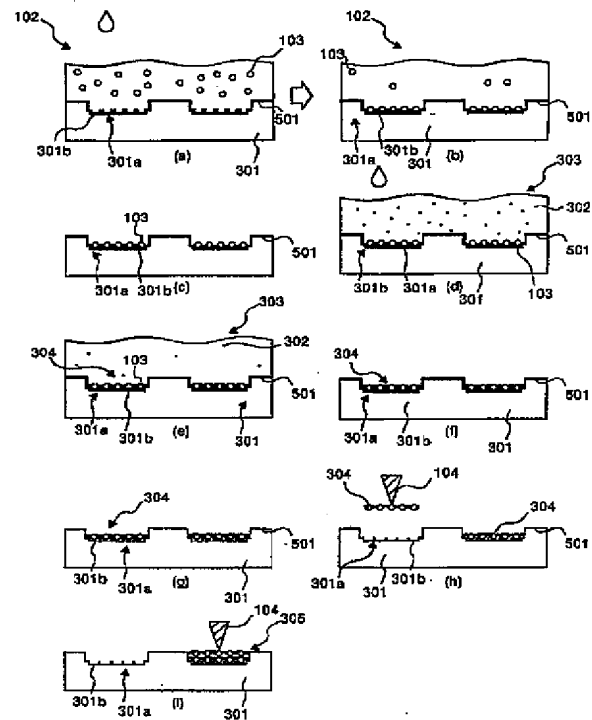
【図4】



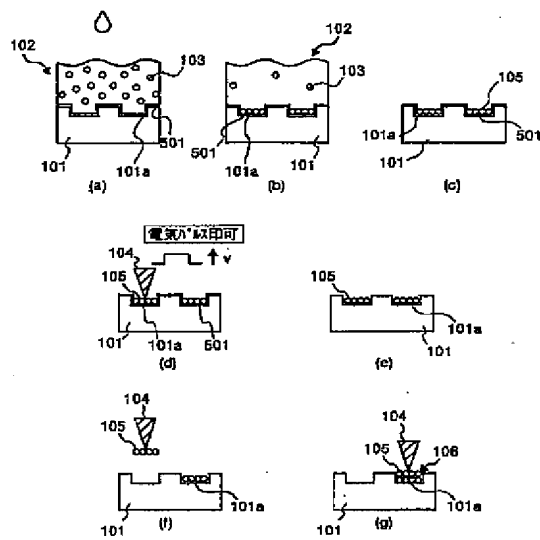
【図3】



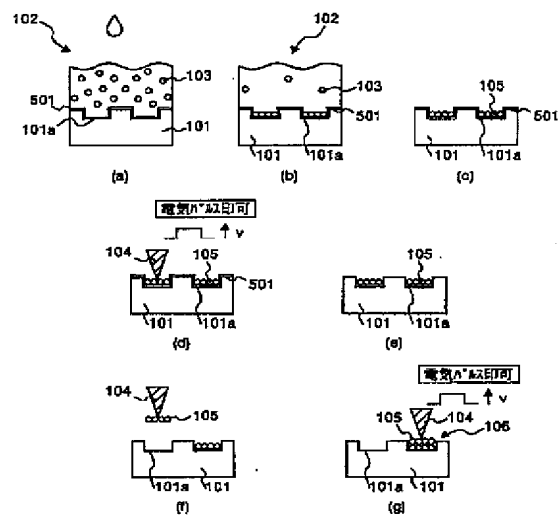
【図5】



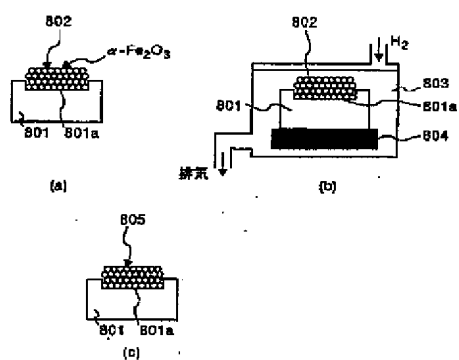
【図6】



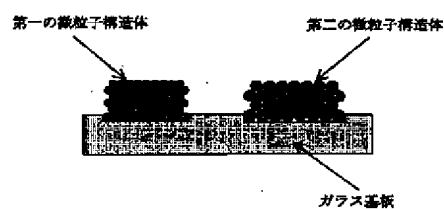
【図7】



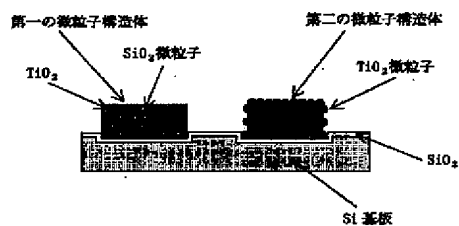
【図8】



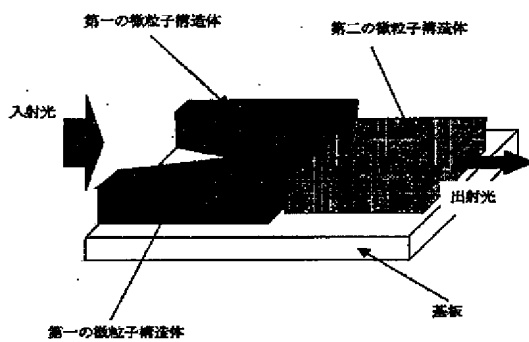
【図9】



【図11】



【図10】



【図12】

